



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Patentschrift  
10 DE 197 32 978 C 1

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 03 C 17/36  
C 03 C 17/09  
C 03 C 17/245

21 Aktenzeichen: 197 32 978.0-45  
22 Anmeldetag: 31. 7. 97  
43 Offenlegungstag: -  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 19. 11. 98

DE 197 32 978 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:  
VEGLA Vereinigte Glaswerke GmbH, 52066  
Aachen, DE

72 Erfinder:  
Schicht, Heinz, Dr., 06925 Bethau, DE; Schmidt,  
Uwe, 04895 Falkenberg, DE; Kaiser, Wilfried, 04860  
Torgau, DE; Hryniw, Bodo, 04860 Torgau, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

DD	2 88 822 A5
DD	2 16 839 A3
EP	05 93 883 B1
EP	04 64 789 A1
EP	03 04 234 A2

54 Low-E-Schichtsystem auf Glasscheiben mit hoher chemischer und mechanischer Widerstandsfähigkeit

57 Ein Low-E-Schichtsystem für Glasscheiben umfaßt eine untere Entspiegelungsschicht aus einem oder mehreren Metalloxiden, eine Funktionsschicht aus Silber, eine auf der Silberschicht angeordnete metallische Schutzschicht und eine mehrere metalloxidische Teilschichten umfassende obere Entspiegelungsschicht. Die metallische Schutzschicht besteht aus einer Legierung von Ti, Zr oder Hf mit Al, Pt oder Pd, oder aus einer AlSi-Legierung. Die obere Entspiegelungsschicht umfaßt zwei metalloxidische Teilschichten und eine harte oxidische Deckschicht. Eine der beiden metalloxidischen Teilschichten besteht aus ZnO, das mit insgesamt 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines der Elemente B, Si, Ga, Sn, Al, Co, Mg, Mn, Fe, Ni und Cr dotiert ist. Die andere metalloxidische Teilschicht besteht aus SnO<sub>2</sub> oder aus Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

DE 197 32 978 C 1

Die Erfindung betrifft ein Low-E-Schichtsystem für transparente Substrate, insbesondere Glasscheiben, mit einer unteren Entspiegelungsschicht aus einem oder mehreren Metalloxiden, einer Funktionsschicht aus Silber, einer auf der Silberschicht angeordneten metallischen Schutzschicht und einer mehrere metalloxidische Teilschichten umfassenden oberen Entspiegelungsschicht. Sie betrifft insbesondere Schichtsysteme dieses Aufbaus mit hoher mechanischer und chemischer Widerstandsfähigkeit.

Es ist bekannt, daß einfache Low-E-Schichtsysteme mit Silber als Funktionsschicht verhältnismäßig empfindlich gegenüber chemischen Beanspruchungen sein können. Zum Schutz der Silberschicht vor dem Angriff durch Sauerstoff werden die Silberschichten daher regelmäßig durch eine darüber angeordnete metallische Schutzschicht geschützt, die eine größere Affinität zum Sauerstoff aufweist. Um die chemische Beständigkeit solcher Schichtsysteme zu erhöhen, ist es aus der DD 2 88 822 A5 bekannt, als metallische Schutzschichten mit Pd dotierte Ti-Schichten mit einem Anteil von 0,1 bis 1,0% Pd vorzusehen.

Auch der sich anschließenden Entspiegelungsschicht kommt eine wesentliche Bedeutung im Hinblick auf die chemische und mechanische Widerstandsfähigkeit des Schichtsystems zu, und es sind verschiedene Ausführungen für einen mehrschichtigen Aufbau der Entspiegelungsschicht bekannt, um die chemische und die mechanische Widerstandsfähigkeit solcher Schichtsysteme zu verbessern.

Aus der EP 0593883 B1 ist z. B. ein Schichtsystem mit hoher mechanischer und chemischer Widerstandsfähigkeit bekannt, bei dem über der metallischen Schutzschicht eine nichtmetallische Dreifachschicht angeordnet ist, wobei die der metallischen Schutzschicht benachbarte Nichtmetallschicht der Dreifachschicht das Metall dieser metallischen Schutzschicht nicht als wesentlichen Bestandteil ihrer chemischen Verbindung enthält. Die nichtmetallische Dreifachschicht besteht dabei bevorzugt aus sich abwechselnden Zinkoxid- und Titanoxidschichten, die nach dem Verfahren der reaktiven Kathodenzerstäubung aufgebracht werden. Dabei wird angenommen, daß sich an den Grenzflächen jeweils eine Zinktitanatschicht im Subnanometerbereich bildet, durch die die Schutzwirkung der metallischen Schutzschicht verstärkt wird. Über der nichtmetallischen Dreifachschicht ist dabei bevorzugt eine nichtmetallische Deckschicht angeordnet, die insbesondere aus Titanoxid besteht. Die Herstellung eines solchen Schichtsystems mit Titanoxidschichten ist jedoch verhältnismäßig aufwendig, weil Titanoxidschichten nur mit einer verhältnismäßig geringen Aufstäubrate herstellbar sind. Außerdem sind zum Aufbringen von insgesamt vier weiteren Schichten über der metallischen Schutzschicht in einer Durchlaufbeschichtungsanlage wenigstens vier weitere Kathodenplätze erforderlich, die bei bestehenden Beschichtungsanlagen nicht immer vorhanden sind.

In der EP 0304234 A2 sind Schichtsysteme auf Glassubstraten beschrieben, bei denen auf der Silberfunktionsschicht eine metallische Schutzschicht z. B. aus Ti, auf dieser metallischen Schutzschicht eine metalloxidische Barrierschicht aus zwei Teilschichten, nämlich einer Teilschicht aus einem Oxid von Ti, Zr oder Hf und einer Teilschicht aus einem Oxid von Zn, Sn, In oder Bi, und darauf eine metalloxidische Deckschicht, z. B. aus ZnO angeordnet sind. Bei der metalloxidischen Barrierschicht soll es sich insgesamt um eine amorphe Schicht handeln, die im wesentlichen frei von Kongenzen ist.

Aus der EP 0464789 A1 sind Low-E-Schichtsysteme bekannt, bei denen auf der ggf. mit Au, Cu oder Pd dotierten Silberschicht eine metallische Schutzschicht, und darauf eine aus wenigstens zwei Teilschichten bestehende obere Entspiegelungsschicht angeordnet ist, deren Teilschichten abwechselnd aus SnO<sub>2</sub> und ZnO bestehen. Zur Verringerung der inneren Spannungen in den ZnO-Teilschichten sollen diese bevorzugt mit bis zu 10% eines der Metalle Al, Si, B, Ti, Sn, Mg und Cr dotiert sein.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Low-E-Schichtsystem mit hoher physikalischer und chemischer Widerstandsfähigkeit zu entwickeln, dessen Gebrauchseigenschaften wenigstens denen der bekannten Schichtsysteme entsprechen oder diesen überlegen sind, und dessen Herstellung mit industriellen Beschichtungsanlagen ohne Schwierigkeiten möglich ist.

Das erfindungsgemäße Schichtsystem zeichnet sich dadurch aus, daß die metallische Schutzschicht aus einer Legierung von Ti, Zr oder Hf mit Al, Pd oder Pt, oder aus einer AlSi-Legierung besteht, und daß die obere Entspiegelungsschicht zwei metalloxidische Teilschichten und eine harte oxidische Deckschicht umfaßt, wobei eine der beiden Teilschichten aus insgesamt 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines der Elemente B, Si, Ga, Sn, Al, Co, Mg, Mn, Fe, Ni und/oder Cr enthaltendem ZnO, und die andere Teilschicht aus SnO<sub>2</sub> oder Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht.

Durch den erfindungsgemäßen Aufbau der oberen Entspiegelungsschicht wird nicht nur ein Schichtsystem mit einer überraschend guten chemischen Widerstandsfähigkeit geschaffen, vielmehr kommen bei diesem Schichtaufbau nur Targets aus Metallen und Legierungen zum Einsatz, die kostengünstig herstellbar sind und die sich leicht und mit hoher Aufstäubrate sputtern lassen.

Die hohe chemische Beständigkeit des erfindungsgemäßen Schichtsystems läßt sich wahrscheinlich so erklären, daß die speziellen Schichtmaterialien der metallischen Schutzschicht und der metalloxidischen Teilschichten kinetisch und thermodynamisch so aufeinander abgestimmt sind, daß an den Grenzflächen jeweils dünne Zwischenschichten von Mischoxiden mit Spinellstruktur entstehen, bei denen es sich bekanntlich um Strukturen mit kubisch dichtester Kugelpackung handelt, die von eindiffundierenden Ionen nur sehr schwer durchdrungen werden, und die deshalb besonders wirkungsvolle Sperrschichten darstellen.

Außerdem scheint es von wesentlicher Bedeutung zu sein, daß die erfindungsgemäß ausgewählten Schichtmaterialien sich beim Aufstäuben an ihren Grenzflächen optimal benetzen, das heißt besonders gleichmäßig und dicht, das heißt ohne Inselbildung in zusammenhängenden Schichten aufwachsen und gut aneinander haften. Hierbei spielt anscheinend eine wesentliche Rolle, daß die jeweiligen ionischen Bindungsanteile der aneinandergrenzenden Oxide bei den Materialien der erfindungsgemäßen Schichten in der gleichen Größenordnung liegen. Offenbar ist die Benetzbarkeit dann optimal, wenn die Differenz der ionischen Bindungsanteile der verschiedenen Oxide sehr klein, oder im Idealfall gleich Null ist. Wenn außerdem, wie bei dem erfindungsgemäßen Aufbau, noch besonders günstige thermodynamische Verhältnisse vorliegen, kommt es besonders leicht zu den gewünschten dichten Sperrschichten mit Spinellstruktur.

Außerdem wird dieser für den Erfolg der Erfindung wichtige Effekt offenbar dadurch noch verstärkt, daß die eigentliche Oxidmatrix Dotierungszusätze enthält, die zusätzlich an den Phasengrenzen und innerhalb der Schichten Mischoxide vom Spinelltyp bilden können, wie beispielsweise Spinelle der Typen  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{TiZn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{SnCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{TiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  und/oder  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ .

Bereits in der DD 2 16 839 A3 wird beschrieben, daß Titan eine hohe Reaktionsbereitschaft aufweist, an den Grenzflächen intermetallische Phasen oder Mischphasen zu bilden, was dort an der Grenzfläche Al/Ti beobachtet wurde.

In zweckmäßiger Weiterbildung der Erfindung besteht die der metallischen Schutzschicht benachbarte metalloxidische Teilschicht aus  $\text{SnO}_2$  und die andere metalloxidische Teilschicht besteht aus mit Al und Si dotiertem Zinkoxid. Dabei wird die dotierte Zinkoxid-Teilschicht bevorzugt aus einem metallischen Zinktarget reaktiv gesputtert, dem 0,3 bis 10 Gew.-% Al und 0,01 bis 1 Gew.-% Si zulegiert sind.

Als Deckschicht für das erfindungsgemäße Schichtsystem haben sich Schichten aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , und insbesondere aus  $\text{ZrO}_2$  oder  $\text{SiO}_2$  bewährt, während die metallische Schutzschicht insbesondere aus TiPd besteht und aus einem Titantarget gesputtert ist, dem 0,1 bis 0,3 Gew.-% Pd zulegiert sind.

Anhand eines Vergleichsbeispiels und eines Ausführungsbeispiels werden die Erfindung und die damit erzielten Verbesserungen des Schichtsystems erläutert.

#### Vergleichsbeispiel

Es wird als Vergleichsbeispiel ein Schichtsystem mit einem in der EP 0 593 883 B1 beschriebenen Aufbau hergestellt. Dieser Schichtaufbau wurde ebenfalls unter dem Gesichtspunkt einer hohen mechanischen Resistenz gegenüber Umweltbedingungen und Verkratzen entwickelt und soll eine chemische Veränderung der Silberschicht und der darauf angeordneten metallischen Schutzschicht auch über einen langen Zeitraum verhindern.

Das Schichtsystem, das nach dem Verfahren der reaktiven Kathodenzerstäubung auf Floatglasscheiben aufgebracht wurde, hatte folgenden Aufbau, wobei die Zahlen vor dem Schichtmaterial jeweils die Dicke dieser Schicht in nm bedeuten:

Glas-20 $\text{SnO}_2$ -17 $\text{ZnO}$ -11 $\text{Ag}$ -3 $\text{Ti}$ -10 $\text{ZnO}$ -17 $\text{SnO}_2$ -10 $\text{ZnO}$ -3 $\text{TiO}_2$ .

Mit diesem Schichtsystem verschene Proben wurden folgenden Tests unterzogen:

A) der sogenannten "Plattenmethode nach Kimmel et al", Z. Glastechnische Berichte 59 (1986) S. 252 ff. Mit dieser Methode wird das  $\text{Ag}^+$ -Auslaugverhalten der Schicht ermittelt;

B) dem Schwitzwassertest, bei dem die Proben einer Temperatur von 60°C bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 100% ausgesetzt werden;

C) dem Waschtest nach ASTM D 2486;

D) dem Klimawechseltest nach DIN 52344;

E) dem Salzsprühstest nach DIN 50021 und

F) einem Salzsäuretest, bei dem die Glasprobe 8 min lang in 0,01 n HCl von 38°C eingetaucht, und der Emissivitätsverlust in % festgestellt wird.

Die Tests ergaben bei diesem Vergleichs-Schichtsystem folgende Werte, wobei bei den Tests B, D und E jeweils die Zeit, und beim Test C die Anzahl der Hübe angegeben ist, nach denen die ersten sichtbaren Fehler der Schicht auftraten:

Test	A	B	C	D	E	F
Ergebnis	0,08 mg/l	192 h	1000 Hübe	15 h	24 h	20 %

Insgesamt zeigen die Testergebnisse, daß mit diesem Schichtsystem ein hohes Maß an mechanischer und chemischer Widerstandsfähigkeit erreicht wird. Der durch den Salzsäuretest festgestellte Emissivitätsverlust, sowie der Klimawechseltest und die Ergebnisse der Plattenmethode zeigen jedoch, daß von bestimmten Reagenzien trotzdem ein korrosiver Angriff des Schichtsystems ausgeht.

#### Ausführungsbeispiel

Nach dem gleichen Verfahren der reaktiven Kathodenzerstäubung wurden Floatglasscheiben mit folgendem Schichtaufbau versehen, wobei die Zahlen jeweils vor dem Schichtmaterial wieder die Dicke der betreffenden Schicht in nm bedeuten:

Glas-20 $\text{SnO}_2$ -17 $\text{ZnO}$  : Al : Si-11 $\text{Ag}$ -2TiPd-28 $\text{SnO}_2$ -8 $\text{ZnO}$  : Al : Si-8 $\text{ZrO}_2$ .

Die Teilschichten aus  $\text{ZnO}$  : Al : Si wurden dabei aus Zinktargets gesputtert, die 2 Gew.-% Al und 0,06 Gew.-% Si enthielten. Die metallische TiPd-Schutzschicht wurde aus einem Titantarget gesputtert, dem 0,2 Gew.-% Pd zulegiert waren. Das Aufbringen der  $\text{ZrO}_2$ -Deckschicht erfolgte im Reaktivbetrieb mit einer sogenannten DMS-Kathode (Dual-Magnetron-Sputter-Kathode) bei einer Durchlaufgeschwindigkeit der zu beschichtenden Glasscheibe von 6,22 m/min.

Mit diesem Schichtsystem verschene Proben wurden den gleichen Tests unterworfen wie die Proben des Vergleichsbeispiels. Bei diesem erfindungsgemäßen Schichtsystem ergaben die Tests folgende Werte:

Test	A	B	C	D	E	F
Ergebnis	0 mg/l	300 h	1600 Hübe	24 h	32 h	0 %

- Die Ergebnisse zeigen, daß bei allen Tests für das erfindungsgemäße Schichtsystem deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden als bei den Proben des Vergleichs-Schichtsystems.

#### Patentansprüche

1. Low-E-Schichtsystem für transparente Substrate, insbesondere Glasscheiben, mit einer unteren Entspiegelungsschicht aus einem oder mehreren Metalloxiden, einer Funktionsschicht aus Silber, einer auf der Silberschicht angeordneten metallischen Schutzschicht und einer mehrere metalloxidische Teilschichten umfassenden oberen Entspiegelungsschicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß die metallische Schutzschicht aus einer Legierung von Ti, Zr oder Hf mit Al, Pt oder Pd oder aus einer AlSi-Legierung besteht, und daß die obere Entspiegelungsschicht zwei metalloxidische Teilschichten und eine harte oxidische Deckschicht umfaßt, wobei eine der beiden Teilschichten aus mit insgesamt 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines der Elemente B, Si, Ga, Sn, Al, Co, Mg, Mn, Fe, Ni und/oder Cr dotiertem ZnO, und die andere metalloxidische Teilschicht aus SnO<sub>2</sub> oder Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht.
2. Schichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Schutzschicht durch Kathodenzerstäubung aus einem metallischen Titantarget hergestellt ist, dem 0,1 bis 0,3 Gew.-% Pd zulegiert sind.
3. Schichtsystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die der metallischen Schutzschicht benachbarte metalloxidische Teilschicht aus SnO<sub>2</sub> besteht.
4. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die der metallischen Schutzschicht benachbarte metalloxidische Teilschicht eine Dicke von 20 bis 30 nm aufweist.
5. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die obere metalloxidische Teilschicht aus einem ZnAlSi-Mischoxid besteht.
6. Schichtsystem nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die ZnAlSi-Mischoxid-Teilschicht reaktiv aus einem metallischen Zink-Target gesputtert ist, dem 0,3 bis 10 Gew.-% Al und 0,01 bis 1 Gew.-% Si zulegiert sind.
7. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die harte oxidische Deckschicht aus TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder ZrO<sub>2</sub> besteht.
8. Schichtsystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die unter der Silberschicht angeordnete Entspiegelungsschicht aus einer unteren Teilschicht aus SnO<sub>2</sub> und einer an die Silberschicht angrenzenden Teilschicht aus mit Al und Si dotiertem ZnO besteht.
9. Schichtsystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet durch folgende Schichtenfolge: Glas-SnO<sub>2</sub>-ZnO : Al : Si-Ag-TiPd-SnO<sub>2</sub>-ZnO : Al : Si-ZrO<sub>2</sub>.